

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-023855

(43)Date of publication of application : 07.02.1984

(51)Int.Cl. C22C 38/50
C22C 38/50

(21)Application number : 57-130272

(71)Applicant : NIPPON KOKAN KK <NKK>

(22)Date of filing : 28.07.1982

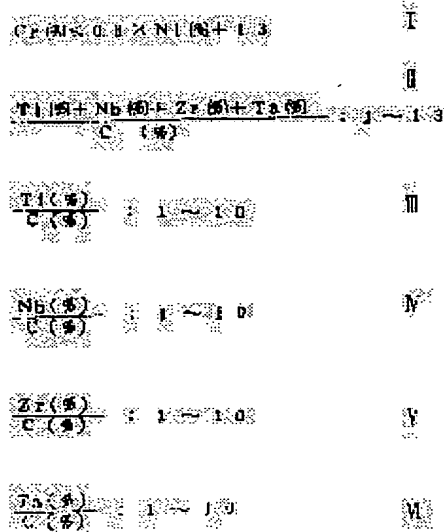
(72)Inventor : KANERO KAZUHIRO

(54) STEEL HAVING HIGH STRENGTH AT HIGH TEMPERATURE CONTAINING CARBIDE FORMING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the strength of a steel having a specified composition contg. C, Ni, Cr, Si Mn and one or more among Nb, Ti, Zr and Ta at high temp. without deteriorating the workability by adjusting the austenite grain size of the steel.

CONSTITUTION: This steel having high strength at high temp. and contg. a carbide forming element is obtd. by adjusting the austenite grain size of a steel having a composition consisting of 0.06W0.30% C, 9W45% Ni, 15W30% Cr, $\leq 1.0\%$ Si, $\leq 2.0\%$ Mn, one or more among Nb, Ti, Zr and Ta as carbide forming elements and the balance essentially Fe while satisfying equations I WVI to a large grain size prescribed by JIS 3W5 by a suitable soln. heat treatment. To the composition may be added $\leq 0.1\%$ one or more among Ca, Mg, Y and Se besides said elements.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-23855

⑤ Int. Cl.³
C 22 C 38/50

識別記号
CBW

庁内整理番号
7217-4K
7147-4K

⑬ 公開 昭和59年(1984)2月7日

発明の数 5
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑭ 炭化物形成元素を含有する高温高強度鋼

① 特 願 昭57-130272

② 出 願 昭57(1982)7月28日

⑦ 発 明 者 加根魯和宏
横浜市保土ヶ谷区天王町2-50

① 出 願 人 日本鋼管株式会社
東京都千代田区丸の内1丁目1
番2号
⑦ 代 理 人 弁理士 吉原省三 外2名

明 細 書

1. 発明の名称 炭化物形成元素を含有する高温
高強度鋼

2. 特許請求の範囲

1. C : 0.06 ~ 0.30 %, Ni : 9 ~ 45 %, Cr : 15 ~ 30 %, Si : 1.0 % 以下、Mn : 2.0 % 以下、及び Nb、Ti、Zr、Ta の1種又は2種以上を下記条件を満足するように含有し、残部は鉄及び不可避不純物から成るオーステナイト結晶粒度が JIS 3 ~ 5 である炭化物形成元素を含有する高温高強度鋼。

$$Cr(\%) \leq 0.8 \times Ni(\%) + 13$$

$$\frac{Ti(\%) + Nb(\%) + Zr(\%) + Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 13$$

$$\frac{Ti(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

$$\frac{Nb(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

$$\frac{Zr(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

$$\frac{Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

2. C : 0.06 ~ 0.30 %, Ni : 9 ~ 45 %, Cr : 15 ~ 30 %, Si : 1.0 % 以下、Mn : 2.0 % 以下、及び Nb、Ti、Zr、Ta の1種又は2種以上、Ca、Mg、Y、Se の1種又は2種以上を0.1 % 以下を下記条件を満足するように含有し、残部は鉄及び不可避不純物からなるオーステナイト結晶粒度が JIS 3 ~ 5 である炭化物形成元素を含有する高温高強度鋼。

$$Cr(\%) \leq 0.8 \times Ni(\%) + 13$$

$$\frac{Ti(\%) + Nb(\%) + Zr(\%) + Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 13$$

$$\frac{Ti(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

$$\frac{Nb(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

$$\frac{Zr(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

$$\frac{Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

3. C : 0.06 ~ 0.30 %, Ni : 9 ~ 45 %, Cr : 15 ~ 30 %, Si : 1.0 % 以下、Mn : 2.0 % 以下、及び Nb、Ti、Zr、Ta の1種又は2種以上、Ca、Mg、Y、Se の1種又は2種以上を0.1 % 以下を下記条件を満足するように含有し、残部は鉄及び不可避不純物からなるオーステナイト結晶粒度が JIS 3 ~ 5 である炭化物形成元素を含有する高温高強度鋼。

特開昭59- 23855(2)

Cr : 15~30%, Si : 1.0%以下、Mn : 2.0%以下、及びNb、Ti、Zr、Taの1種又は2種以上、Al : 4%以下を下記条件を満足するように含有し、残部は鉄及び不可避不純物から成るオーステナイト結晶粒度がJIS 3~5である炭化物形成元素を含有する高温高強度鋼。

$$Cr(\%) + Al(\%) \leq 0.8 \times Ni(\%) + 13$$

$$\frac{Ti(\%) + Nb(\%) + Zr(\%) + Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 13$$

$$\frac{Ti(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

$$\frac{Nb(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

$$\frac{Zr(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

$$\frac{Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

4. C : 0.06~0.30%, Ni : 9~45%、Cr : 15~30%、Si : 1.0%以下、Mn : 2.0%以下、及びNb、Ti、Zr、Taの1種又は2種以上、Mo、Wの1種以上を3

不純物から成るオーステナイト結晶粒度がJIS 3~5である炭化物形成元素を含有する高温高強度鋼。

$$Cr(\%) \leq 0.8 \times Ni(\%) + 13$$

$$\frac{Ti(\%) + Nb(\%) + Zr(\%) + Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 13$$

$$\frac{Ti(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

$$\frac{Nb(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

$$\frac{Zr(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

$$\frac{Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

3. 発明の詳細な説明

この発明は炭化物形成元素を含有する高温高強度鋼に関し、加工性を通常のオーステナイト系ステンレス鋼程度に維持したまま強度を現用の耐熱鋼に比較して大巾に増加したものである。

800℃以上の高温で使用される耐熱鋼として、炭化物強化耐熱鋼が知られるが、

%以下を下記条件を満足するように含有し、残部は鉄及び不可避不純物から成るオーステナイト結晶粒度がJIS 3~5である炭化物形成元素を含有する高温高強度鋼。

$$Cr(\%) + Mo(\%) + W(\%) \leq 0.8 \times Ni(\%) + 13$$

$$\frac{Ti(\%) + Nb(\%) + Zr(\%) + Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 13$$

$$\frac{Ti(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

$$\frac{Nb(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

$$\frac{Zr(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

$$\frac{Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

5. C : 0.06~0.30%、Ni : 9~45%、Cr : 15~30%、Si : 1.0%以下、Mn : 2.0%以下、及びNb、Ti、Zr、Taの1種又は2種以上、N : 0.3%以下、B : 0.01%以下の1種以上を下記条件を満足するように含有し、残部は鉄及び不可避

これには0.4%といつた多量のCを含有する耐熱鋼合金の系統と、Ti、Nb等で強化した系統のものがある。

Cを多量に含有する耐熱鋼合金の代表的なものとしてSCH-22合金が知られているが、この耐熱鋼合金は鋼合金という性格上形状に制限を伴いつ安全性に問題を含む欠点がある。

一方、Ti、Nb等で強化したものは、これらの炭化物形成元素により高温使用中に炭化物又は炭窒化物を形成させて高強度を得ようとするものであり、本願出願人により提案された特公昭47-30806号によるものなどが知られている。しかし、この炭化物形成元素を含有する鋼においては結晶粒度や溶体化処理とその添加量との関係等についてはまだ十分に明らかとなっていない。また上記提案の鋼においては700℃以下の使用を前提としており、より高温の要求に充て得ない欠点があつた。

本発明は上記した従来技術の欠点に鑑みてなされたもので、結晶粒度、溶体化処理と炭化物形成元素の添加量の関係を明らかにすることにより900℃以下における強度の向上を図つたものである。

即ち、本発明においては、

C : 0.06~0.30%、Ni : 9~45%、Cr : 15~30%、Si : 1.0%以下、Mn : 2.0%以下、及びNb、Ti、Zr、Taの1種又は2種以上を下記条件を満足するように含有し、残部は鉄及び不可避不純物から成るオーステナイト結晶粒度がJIS 3~5であることを基本的な特徴とするものである。

$$Cr(\%) \leq 0.8 \times Ni(\%) + 13$$

$$\frac{Ti(\%) + Nb(\%) + Zr(\%) + Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 13$$

$$\frac{Ti(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

$$\frac{Nb(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

$$\frac{Zr(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

%以上必要であるが、30%を超えて添加するとオーステナイト単相組織が得られなくなるため、これを上限とする。
また、^{Cr, Ti} 知られているようにフェライト形成元素でありNiはオーステナイト形成元素であり、両者の含有量の関係を次の如く制御しないとオーステナイト単相組織は得られない。

$$Cr(\%) \leq 0.8 \times Ni(\%) + 13 \dots\dots\dots ①$$

なお上記①式はW、Mo等のフェライト形成元素を含まない場合のことであり、下記するようにこれら及びAlを含むときは

$$Cr(\%) + Al(\%) + W(\%) + Mo(\%) \leq 0.8 \times Ni(\%) + 13 \dots\dots\dots ②$$

(但し、Al、W、Moは0%を含む)

が満足されなければならない。

Si、Mn : Si、Mnは通常のオーステナイト鋼程度の含有量、即ちSiは1.0%以下、Mnは2.0%以下とする。この目的は主として脱酸である。

$$\frac{Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

なお、上記において%はすべて重量%である(以下同じ)。

以下限定理由を述べる。

C : Cは0.08%未満では図1図に示すように十分な強度を得ることはできない。また0.30%を超えて添加すると図2図に示すように加工性を悪化させるだけで強度増加につながらない。

Ni、Cr : Niは組織をオーステナイト単相組織とするために9%以下を必要とし、Ni含有量が多いほど特に700℃以上の高温域におけるオーステナイト相を安定化しオーステナイトを強靱化するが、Ni含有量を増加させると後述の如くSの含有量を厳しく制限する必要が生じてくると、非常に高価になることからその上限を45%とした。

Crは高温での耐酸性を確保するために15

Nb、Ti、Zr、Ta : これらは炭化物或いは炭窒化物形成元素であり、高温使用中に炭化物、炭窒化物を形成させて強度を向上させるものであり、これらの中1種又は2種以上を添加する。従来これら元素、たとえばTi、Nbの多量添加は、鋼中CがTi及びNbで固定されるためCによる強化作用が得られず好ましくないとされる例が多い。しかし溶体化処理温度を上げることにより、TiCやNbCの溶体化処理時における溶解が進行し、後の使用時に $Cr_{23}C_6$ として析出するC量が増加する。したがって高温で溶体化処理を行なう場合(必然的に結晶粒度は粗くなる)、Ti、Nb等の添加量は低温で熱処理する場合に比較して高温強度を犠牲にすることなく多量に添加することができる。また多量に添加したTi、Nb等はそれ自身でも析出物となり強化に役立つ。しかし、溶体化処理温度の上限は事実上

1 3 0 0 °C に制限されるため、

$$\frac{\text{Ti}(\%) + \text{Nb}(\%) + \text{Zr}(\%) + \text{Ta}(\%)}{\text{C}(\%)}$$

(上述したように
すべて重量%)

は 1 3 に制限される。また 1 未満では高温高強度とする効果は少ないから、これを下限とする。また更に高強度を得るためには 2 ~ 11 とする必要がある。

またこれら元素は単独で Ti(%) / C(%), Nb(%) / C(%), Zr(%) / C(%), Ta(%) / C(%) 比が 1 ~ 10 の範囲を満足するものとする。

上記限定理由を Nb、Ti を例として第 3 図に示す。第 3 図は 0.1 % C - 2.0 % Cr - 3.0 % Ni - 0.5 % Al 鋼に対して種々の Nb 及び又は Ti を添加含有させた鋼を 1250 °C で処理した材料の 900 °C 1000 hr におけるクリープ破断強度を示したものである(これらの材料の結晶粒度は結晶粒度 No 3 ~ 5 の範囲内にあるが Nb 及び又は Ti の多いものは細かくなっている傾向を有する)。

第 3 図においては縦軸及び横軸には夫々 Ti 量

(例 Nb 量(例)が採られており各プロットの○印内において示した数字はその位置で示される Ti 量及び Nb 量を含む上記鋼によつて得られた 900 °C × 1000 hr のクリープラプチュア強度である。

Nb 又は Ti の単独添加即ち X 軸上では Nb 又は Ti が 1.0 % を即ち $\frac{\text{Nb}}{\text{C}}$ 又は $\frac{\text{Ti}}{\text{C}}$ が 10 を超えるところ(点 A、D)ではそれ以下のところよりもクリープラプチュア強度が低下してくる傾向がみられ又複合添加の場合においても $\frac{\text{Nb}}{\text{C}}$ 又は $\frac{\text{Ti}}{\text{C}}$ が 10 を超えるところではそれ以下のところより強度が低い傾向がみられるので Nb 又は Ti は上記したようにそれぞれ C との比で 10 以下の含有量に限定する。

又図面上には 900 °C 1000 hr におけるクリープラプチュア強度が 3.0 Kg/mm² 以上となつてゐるところとそれ未満とを区分する線 \overline{BC} 及び \overline{EF} 並びに同条件下におけるクリープラプチュア強度として 3.5 Kg/mm² 以上が得られる区分を示す線 \overline{BC} 及び \overline{EF} をも記載した。

即ち本発明においては Nb、Ti 量を同図面上 A B C D E F でかこまれた範囲内に入るように選定するものであり、好ましくは A B C D E F でかこまれる範囲に選定するものである。また更に好ましくは同図から Ti/C : 4.5 以下かつ Nb/C : 2 ~ 7 の複合添加とするものである。

$$\text{即ち、} \frac{\text{Ti} + \text{Nb}}{\text{C}} : 1 \sim 13$$

(好ましくは 2 ~ 11)

(但し $\text{Ti}/\text{C} \leq 10$ $\text{Nb}/\text{C} \leq 10$ である)

なお、Zr、Ta も Ti、Nb と同様炭化物形成元素であり同じ作用効果があることが例えば第 4 図に示すごとく確認されている。従つて、本発明では上述したように Ti、Nb、Zr、Ta の 1 種又は 2 種以上を

$$\frac{\text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{Ta}}{\text{C}} : 1 \sim 13 \text{ (好ましくは 2 ~ 11)}$$

$$\text{但し } \text{Ti}/\text{C} \leq 10, \text{Nb}/\text{C} \leq 10, \text{Zr}/\text{C} \leq 10, \text{Ta}/\text{C} \leq 10$$

の範囲で添加するものである。

P : P は特に限定する必要はなく、通常のオ

ーステナイト鋼に許容される 0.04 % 以下であれば問題はない。

S : S は高強度、加工性のいずれをも悪化させるのでその含有量を 0.02 % 以下に制限するのが望ましい。特に Ni 量が多い場合その制限は厳しくなる。

第 5 図は 1.8 % Cr - 1.0 % Ni - 0.1 % C - 0.5 % Nb 鋼、2.3 % Cr - 1.8 % Ni - 0.1 % C - 0.5 % Nb 鋼及び 2.0 % Cr - 2.8 % Ni - 0.1 % C - 0.5 % Nb 鋼(いずれも 1250 °C で溶体化処理した粒度番号 3 の材料)のクリープ破断強度に及ぼす S 量の影響を示したものであるが、Ni 量が大なる程 S 量の影響が大きく S 含有量を厳しく制限しなければならぬことがわかる。同図から Ni 含有量が 1.8 % 以上のときは S の上限を 0.015 %、Ni 含有量が 2.8 % 以上のときは S の上限を 0.010 % とすることが好ましい。

同図上には 2.0 % Cr - 2.8 % Ni - 0.1 % C - 0.5 % Nb (S ≤ 0.01 %) に Ca を 0.05 % 含有させ

た場合の破断強度も併載した。このようにCa, Mg, Se, YはSの悪影響を去除上に有効である。ただし、0.1%を超えるような多量の添加は加工性を害する。従つてCa, Mg, Se, Yの1種又は2種以上の添加含有は0.1%以下としなければならない。

粒度：オーステナイト結晶粒度は適当な溶体化処理によりJIS番号3～5に調整するものとする。

第6図に示すように、粒度が小さくなると(粗粒になると)破断強度は大きくなるが反面破断伸びは少なくなる。したがつて用途により粒度を選択する必要があるが、粒度番号3未満としても強度上昇はあまりなく、また粒度番号5を超えると高温強度は通常の耐熱鋼(SUS310、インコイ800等)と大差のないものとなる。したがつて結晶粒度をJIS3～5に限定する。

4%を上限とする。

なおALは強力なフェライト形成元素であるため、前述したように

$$\text{Cr}(\%) + \text{AL}(\%) \leq 0.8 \times \text{Ni}(\%) + 13$$

を満足する必要がある。

Mo, W: Mo, Wは1種以上を3%まで添加することが可能である。

但しこれらもフェライト形成元素であるため、前述したように

$$\text{Cr}(\%) + \text{Mo}(\%) + \text{W}(\%) \leq 0.8 \times \text{Ni}(\%) + 13$$

を満足する必要がある。

N, B: N, Bはともに高温強度に有効である。

Nはまた加工性を低下させない元素であり、従つて不純物として入る0.05%以上を添加、特に0.1%以上含有させることが好ましいが、0.3%を超えて含有させることは出来ない。従つてNは0.3%以下とする。

Bは第8図に示すように0.1%を超える添加は加工性に有害である。したがつて

なお溶体化処理により十分な粗粒を得るためには1180℃以上5～30分の加熱後水冷、油冷または空冷の熱処理が必要であるが、この温度はTi、Nb等の添加量により異なり、添加量が多いほど同一粒度を得るために高温が必要となる。

本発明鋼の基本的な限定は以上の通りであるが、更に次のような元素を添加すると効果が大きい。

Ca, Mg, Y, Se:

これら元素の1種又は2種以上を添加すると上述したようにSの悪影響を去除上に有効である。但し0.1%を超えるような多量の添加は加工性を害するため、0.1%以下とする。

AL: ALを添加すると耐酸化性が向上する。

しかし4%を超える多量の添加は第7図に示すようにクリープ強度を低下させる上、更に4%を超えるAL含有は製造上(溶解、加工)好ましくない。したがつて

0.01%以下とする。

下掲表に本発明の実施例を示す。この表から本発明鋼は加工性が阻害されずに強度が向上していることがわかる。

表

	C(%)	Cr(%)	Ni(%)	Nb(%)	Ti(%)	Zr(%)	Ta(%)	Al(%)	B(%)	N(%)	Mo(%)	熱処理 (℃)	結晶粒度	900℃, 1000hr クリープ 破断 強度	クリープ 破断伸び (%)
実施例 1	0.1	18	12	0.4	—	—	—	—	—	—	—	1180	№ 5	3	10~15
" 2	0.1	18	12	0.4	—	—	—	—	—	—	—	1250	№ 3	3.5	5~10
" 3	0.2	25	22	0.6	0.2	—	—	—	—	0.02	—	1250	№ 3	4.0	5~10
" 4	0.1	22	35	0.3	0.2	—	—	0.5	—	—	—	1250	№ 3	4.0	5~10
" 5	0.1	22	35	0.3	0.2	—	—	4	0.005	—	—	1250	№ 3	4.5	5~10
" 6	0.2	22	35	0.3	0.2	—	—	0.5	—	0.05	—	1250	№ 3	4.5	5~10
" 7	0.1	25	35	0.5	—	0.2	—	0.5	0.01	—	—	1250	№ 3	4.5	5~10
" 8	0.1	25	35	0.5	—	0.2	—	0.5	0.01	—	—	1200	№ 4	4.0	1
" 9	0.1	25	35	0.5	—	0.2	—	0.5	0.01	—	—	1180	№ 5	3.5	10~15
" 10	0.1	25	30	0.4	0.1	—	—	0.4	0.03	0.05	2	1250	№ 3	4.5	5~10

4 図面の簡単な説明

第1図はクリープ破断強度とC%との関係を示すグラフ、第2図は熱間加工性とC%の関係を示すグラフ、第3図はクリープ破断強度とTi及びNb%との関係を示すグラフ、第4図はNb添加材に対するZr、Taの影響を示すグラフ、第5図はクリープ破断強度とS%との関係を示すグラフ、第6図はクリープ破断強度及び伸びと結晶粒度との関係を示すグラフ、第7図はクリープ破断強度及び耐酸化性とAl%との関係を示すグラフ、第8図はクリープ破断強度とB%の関係を示すグラフである。

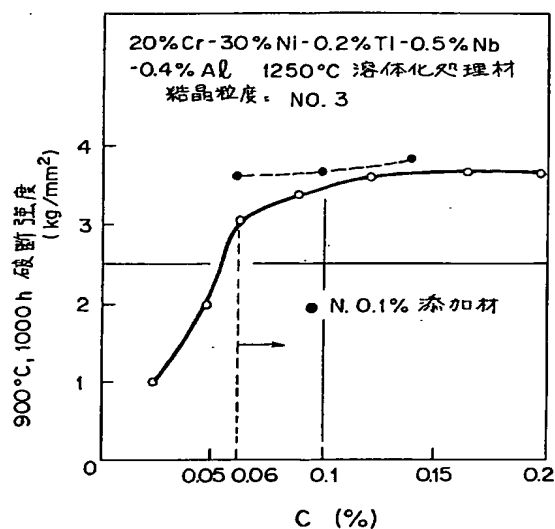
特許出願人 日本鋼管株式会社

発明者 加根 魯 和 安

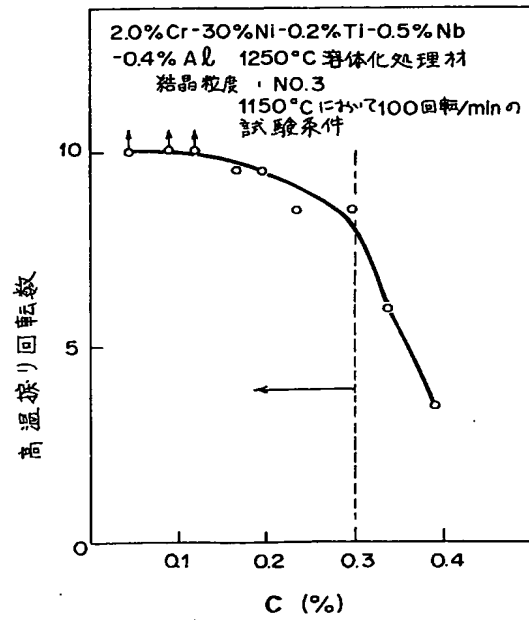
代理人 弁理士 吉 原 省 三

向 向 高 橋 浩

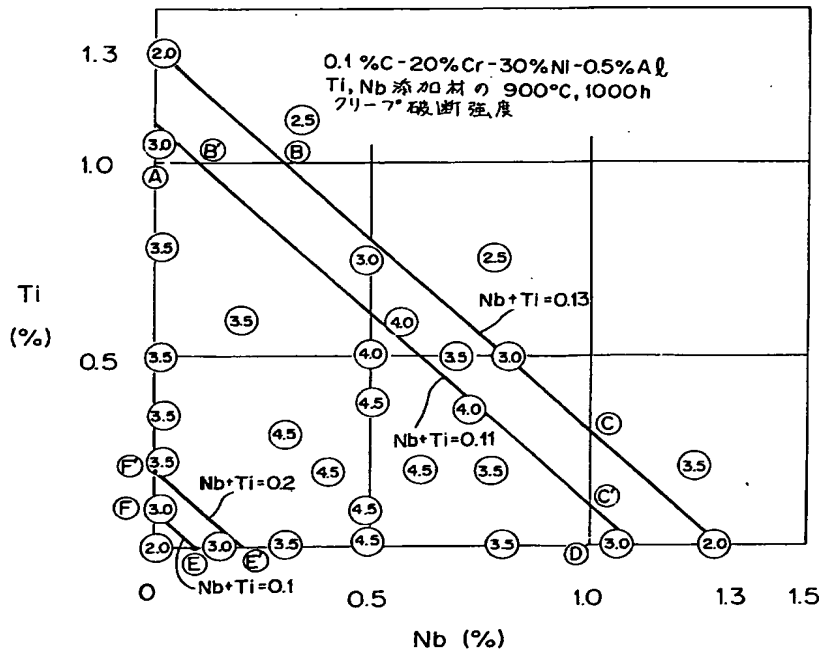
第 1 図



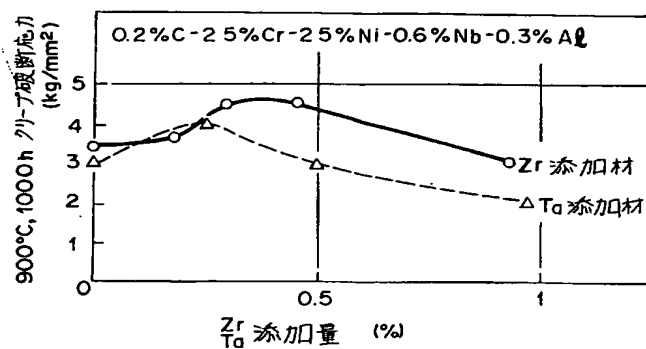
第 2 図



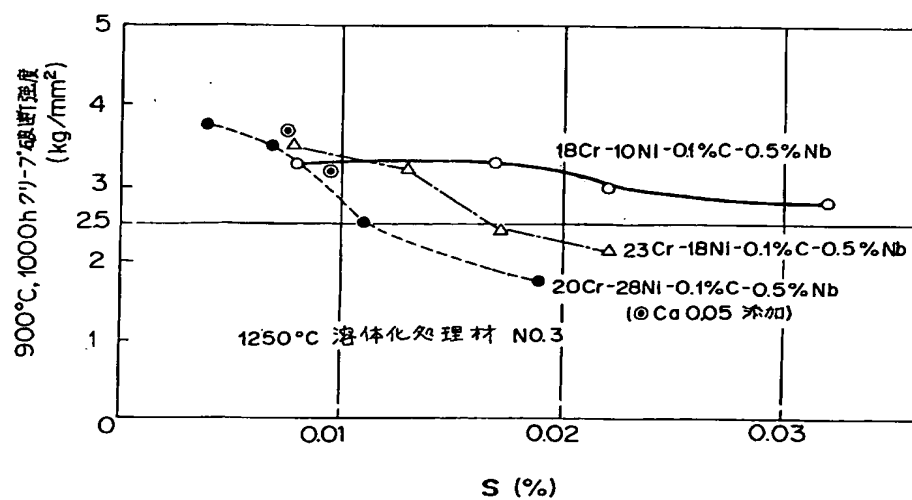
第 3 図



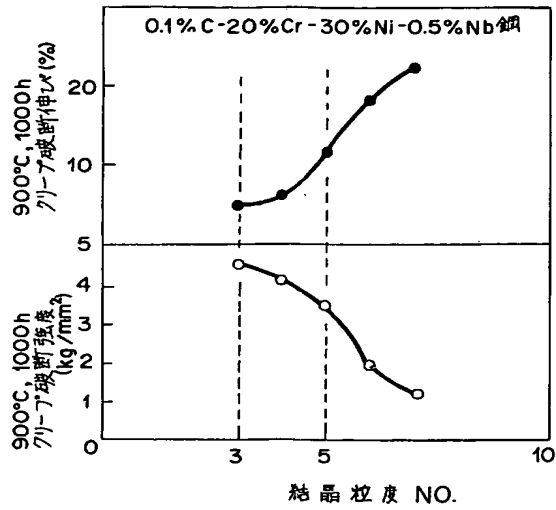
第 4 図



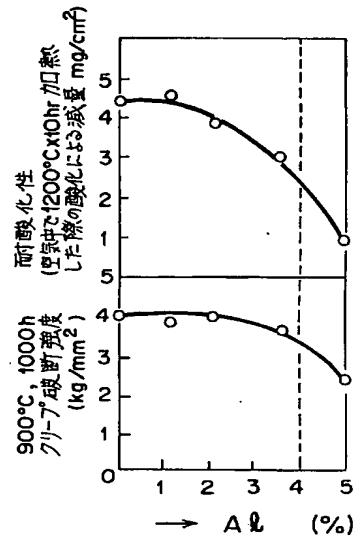
第 5 図



第 6 図



第 7 図



第 8 図

